

PACS: 61.80.Ed; 72.80.Tm; 77.22.Ej

YÜKSƏK SIXLIQLI POLİETİLEN/TiO₂ KOMPOZİTLƏRİNDƏ QURULUŞ-RELAKSASIYA PROSESLƏRİNƏ DOLDURUCUNUN VƏ γ -ŞÜALANMANIN TƏSİRİ

N.Ş. Əliyev¹, M.N.Bayramov¹, B.Ə. Məmmədov¹, A.Ə. Nəbiyev²

¹AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu

²Azərbaycan Dövlət Pedagoji Universiteti

nabi.aliyev.1958@mail.ru

Xülasə: Görülən işdə YSPE+TiO₂ kompozitlərində quruluş-relaksasiya proseslərinə doldurucunun və ionlaşdırıcı γ -şüalanmanın təsiri öyrənilmişdir. Qeyd olunmuşdur ki, polimerləri oksid doldurucular və ionlaşdırıcı şüalarla modifikasiya etdikdə yeni xassəli elektroaktiv polimer kompozit materiallar (PKM) yaranır. Belə ki, göstərilən bu faktorlar həm polimer və həm də polimer kompozit materialların elektron quruluş strukturuna, üstmolekulyar quruluşuna (ÜMQ) və onun molekulyar yüklüklüyünün dəyişməsinə səbəb olur ki, bu da polimer kompozit sistemində elektrofiziki parametrlərə (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ və σ) və relaksasiya prosesinə təsir edir.

Açar sözlər: kompozit, relaksasiya, şüalanma, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itki bucağı, dispersiya, dipol, polyarizasiya.

1. Giriş

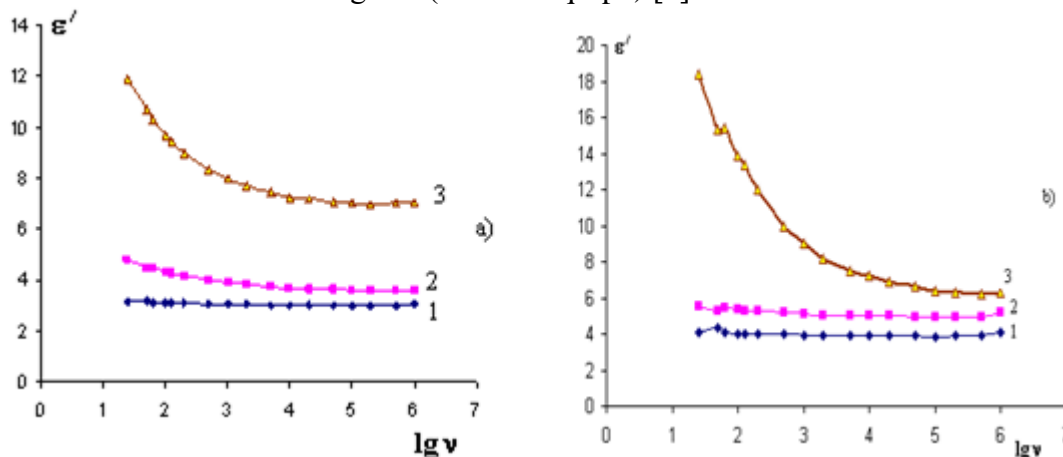
Müasir dövrdə elektronika texnologiyasının inkişafında, polimer kompozit materialların (PKM) alınması və tətbiq olunması elektron qurğularının ölçülərinin kiçildilməsi, elektrik yükləri və enerjinin məqsədli köçürülməsinin mürəkkəb funksiyalarını həyata keçirməyə imkan verən molekulyar səviyyəli texnologiyalara keçidlər nöqtəyi nəzərdən aktualdır. İndiki dövrdə heterogen sistemlərin texnikasında onların fiziki xassələri və bu xassələrin stabilliyi haqqında müəyyən suallar yaranır, həm nəzəri təsvirlərin, həm də belə heterogen sistemlərin tətbiqi ilə bağlı bir sıra problemlər az tədqiq olunublar, hətta naməlum olaraq qalırlar [1, 2]. Kompozit materialların elektrik parametrlərinin metastabilliyi kompozit materialların, o cümlədən elektron cihazlarda istismar imkanlarına ciddi məhdudiyyətlər qoyur. Lakin polimer kompozit materialların praktiki istifadəsinin genişlənməsi hissəciklərlə matrisa arasında adgeziya, fazalararası qarşılıqlı təsir, yükdaşıyıcıların köçürülmə mexanizmi, fazalararası sərhəddin elektron – ion və polyarizasiya proseslərinin onların aktiv xassələrinin formalaşmasındakı rolu haqqında dəqiq informasiyanın olmaması ilə məhdudlaşır. Digər tərəfdən bununla əlaqədar, yeni PKM-in işlənməsi zamanı dielektrik nüfuzluluğunun həqiqi (ϵ') və xəyali (ϵ'') hissəsi, dielektrik itki bucağının ($\text{tg}\delta$), elektrik keçiriciliyinin parametrlərinin dəyişikliyinə əsas qanunauyğunluqlarının temperatur və tezlik dispersiyası haqqında informasiyanın olması vacibdir [3]. Onu da qeyd edək ki, poliolenlərin doldurucularla və daha sonra yüksək enerjili şüalarla (e^- , γ və $-UB$) modifikasiya edilməsi yeni xassəli materialların yaradılmasına imkan yaradır. Yaranan yeni xassəli materiallar kimya, atom, kosmos, inşaat, elektron, radiotexnika və sənayenin digər sahələrində geniş tətbiq olunur [4].

2. Eksperimental hissə

İlkin mərhələdə YSPE/ α -TiO₂ kompozit nümunələrini almaq üçün polimer matrisa kimi götürülən tozşəkili yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) (marka 20806-024, orta molekulyar kütlə 95000, kristallaşma dərəcəsi 52%, ərimə temperaturu $t=403K$, sıxlıq $\rho=0,93 \text{ q/sm}^3$, xüsusi müqavimət $\rho_v=1 \cdot 10^{16} \text{ Om}\cdot\text{sm}$) doldurucu kimi istifadə olunan TiO₂ (sıxlıq $\rho=4,4 \text{ q/sm}^3$, orta ölçü 50 mkm, xüsusi müqavimət $\rho_v=1 \cdot 10^{12} \text{ Om}\cdot\text{sm}$) tozu ilə birlikdə farfor qabda qarışdırılır. Alınan bu homogen qarışıqdan hidravlik pressdə 15 MPa təzyiqdə 423K temperaturda 5 dəqiqə saxlanılmaqla, sonradan 273K-də (su-buz qarışığında) soyutmaqla qalınlığı 130-200 mkm və diametrləri 20-40mm ölçüdə olan kompozit nümunələr alınır. Doldurucunun kompozitdə faizlə həcmi payı 3-20% olmuşdur.

YSPE +(5 -30%) TiO₂ əsaslı kompozitlərdə quruluş-relaksasiya proseslərinə γ -şüalanmanın təsirini öyrənmək üçün ölçmələr E7-20 immitans ölçən cihazın köməyi ilə aparılaraq 25-10⁶Hz tezlik intervalında γ -şüalanmadan əvvəl və sonra ($D=200kQr$) $\epsilon'=f(\nu)$ və elektrik modulunun həqiqi hissəsinin $M'=f(lgv)$ asılılıqları öyrənilmişdir [10].

Şək.1a-ya nəzər salsaq görürük ki, şüalanmadan əvvəl $\epsilon'=f(lgv)$ asılılığında doldurucunun həcmi payı $\Phi=5\%$ olduqda 1 əyrisində (25-10⁶)Hz tezlik intervalında praktik olaraq heç bir dəyişmə müşahidə olunmur, 2 əyrisində ($\Phi=10\%$) (25-10⁴)Hz tezlik intervalında cüzi dəyişmə müşahidə olunur, 3 əyrisində ($\Phi=20\%$) isə ϵ' -in qiymətində aşağı tezliklərdə böyümə müşahidə olunur, TiO₂ doldurucusunun konsentrasiyası 20% və 20%-dən böyük olan kompozitləri üçün ϵ' və ϵ'' qiymətləri eksponensial qanuna tabe olur. ϵ' və ϵ'' -in kompozitlərdə özünü belə aparması dipol elementlərinin olması ilə bağlıdır (məs. CO qrupu) [6].

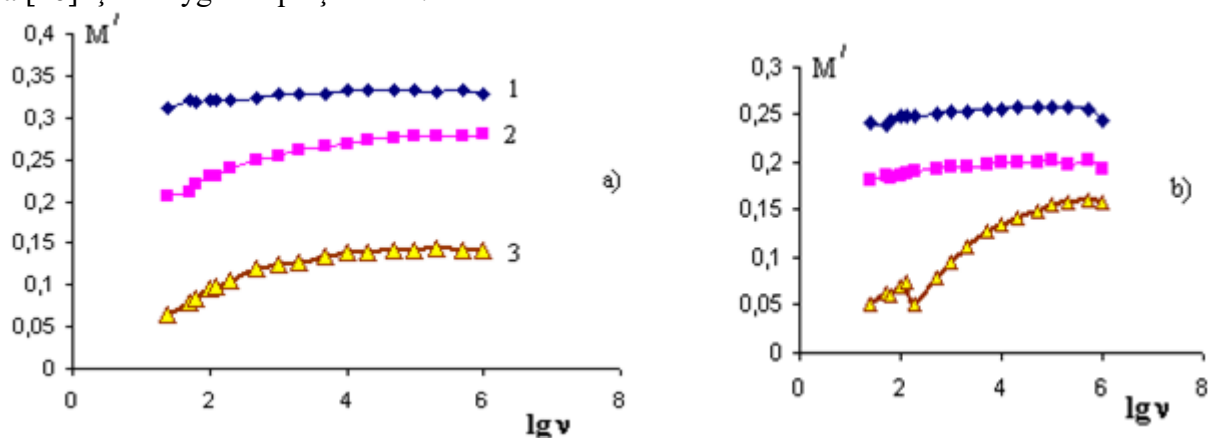


Şək.1. Dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin γ -şüalanmadan əvvəl (a) və sonra (b) tezlikdən asılılığı $\epsilon'=f(lgv)$: a) $D=0$, 1-YSPE +5% TiO₂, 2-10% TiO₂; 3-20% TiO₂; b) $D=200kQr$, 1-YSPE +5% TiO₂, 2-10% TiO₂; 3-20% TiO₂.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, bu dipolların varlığı kompozitlərin termiki presləmə metodu ilə alınması zamanı termiki oksidləşmə nəticəsində və elektrik sahəsinin təsiri altında müşahidə olunması ilə izah olunur. Digər tərəfdən burada polimerin (YSPE) eninə zəncirinə perpendikulyar yerləşən adi molekulyar qrupun dielektrik relaksasiyasının mexanizminə təsirini də qeyd etmək lazımdır. Tətbiq olunan gərginliyin aşağı tezliklərində kompozitlərdə sərbəst dipollu elementlər sahəyə görə asan stiqamətlənilər (orientasiya polyarlaşması) və bu aşağı tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun qiymətləri böyük olur. Yüksək tezliklər zamanı dipol elementləri çətdirmədiyindən, onların orientasiyası çətinləşir və polyarlaşması itir, bu da dielektrik nüfuzluğunun azalmasına Maksvell- Vaqner polyarlaşma ası ilə şərtlənir [6]. Qeyd üçün

onu da demək lazımdır ki, temperaturun böyüməsi ilə relaksasiya müddəti azalır, çünki səpələnən istilik enerjisi yaranan dipolların dəyişən elektrik sahəsi istiqamətində hərəkətinə kömək edir (burada temperatur asılılıqları ayrıca verilməmişdir) [5,11].

Şək.1b-yə nəzər salsaq görürük ki, γ -şüalanmanın təsiri hər üç əyridə özünü büruzə vermişdir, belə ki, şək.1a ilə müqayisədə aşağı tezliklərdə ε' -in qiyməti daha böyükdür.Şüalanmadan sonra yaranan bu böyümə keçiricilik ilə bağlı ola bilər. Məlumdur ki, doza effektləri, birbaşa sərbəst radikalların əmələ gəlməsi və onların öz aralarında polimerin quruluşunda xarakterik postradiation dəyişikliklər əmələ gətirən rekombinasiyasının nəticəsidir. Odur ki, şüalanma zamanı yükdaşıyıcılar üçün dərin tələlər rolunda çıxış edən radikallar radiasiya elektrik keçiriciliyinə, həm polimer və həm də polimer kompozit materialların elektron quruluş strukturuna, üstmolekulyar quruluşuna (ÜMQ) və onun molekulyar yürüklüyünün dəyişməsinə səbəb olur [7]. Onu da qeyd edək ki, TiO_2 doldurucusunun müxtəlif həcmi paylarında otaq temperaturunda $\text{YSPE}+\text{TiO}_2$ kompozitlərinin relaksasiya müddətinin tezlikdən asılılığı Debay yaxınlaşması metodu ilə $\tau=\varepsilon''/\omega(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$ düsturu ilə hesablanmışdır, burada ε'' - dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi, ω -dairəvi tezlik ($\omega=2\pi\nu$), ε_s - statistik dielektrik nüfuzluğu ε_∞ -yuxarı tezlikdəki dielektrik nüfuzluğudur. Hesabatın nəticəsindən göründüyü kimi aşağı tezlikdə ($\nu=25\text{Hs}$) $\text{YSPE}+10\%\text{TiO}_2$ nümunəsində relaksasiya müddətinin qiyməti $\tau=3,1\cdot 10^{-3}\text{san.}$, $\text{YSPE}+20\%\text{TiO}_2$ nümunəsində $8,75\cdot 10^{-3}\text{san.}$ və $\text{YSPE}+30\%\text{TiO}_2$ nümunəsində isə $1,5\cdot 10^{-2}\text{san.}$ olmuşdur. Relaksasiya müddətinin qiymətlərindən o da görünür ki, aşağı tezlikdə doldurucunun 10%-li nümunəsinə nisbətən 20 və 30%-li nümunələrdə relaksasiya müddəti bir qədər böyükdür [6]. $\text{YSPE}+30\%\text{TiO}_2$ nümunəsində ($25\div 10^3$)Hs tezlik intervalında relaksasiya müddəti kəskin olaraq azalır, bu azalmanın sürəti doldurucunun həcmi payından asılıdır, konsentrasiyasının böyük qiymətlərində daha yüksəkdir və tezliyin 10^4 Hs qiymətində hər üç kompozit nümunədə relaksasiya müddətinin qiymətləri praktik olaraq üst-üstə düşür. Digər tərəfdən relaksasiya prosesini müəyyən etmək üçün köməkçi hal kimi əlavə informasiyanın olması üçün elektrik modulu metodundan da istifadə olunmuşdur. Belə ki, $M=1/\varepsilon = M'+iM'' = \varepsilon'/\varepsilon'^2+\varepsilon''^2 + i\varepsilon''/\varepsilon'^2+\varepsilon''^2$, M' və M'' elektrik modulunun həqiqi və xəyali hissələrini hesablamaq üçün $M'=\varepsilon'/\varepsilon'^2+\varepsilon''^2$, $M''= \varepsilon''/\varepsilon'^2+\varepsilon''^2$ ifadələrindən istifadə olunmuşdur [9,10]. Şək.2a-dan göründüyü kimi elektrik modulunun həqiqi hissəsi olan M' TiO_2 doldurucusunun 5% həcmi payı olan kompozit nümunədə praktiki olaraq xarici sahənin tezliyindən asılı deyildir, 10 və 20 % -li nümunələrdə isə M' -in qiymətlərində yüksək tezliklərdə dəyişmələr müşahidə olunur. Bu da [10] işi ilə uyğunluq təşkil edir.



Şək.2. Elektrik modulunun həqiqi hissəsinin γ -şüalanmadan əvvəl (a) və sonra (b) tezlikdən asılılığı $M'=f(lgv)$: a) $D=0$, 1- $\text{YSPE} +5\% \text{TiO}_2$, 2- $10\% \text{TiO}_2$; 3- $20\% \text{TiO}_2$; b) $D=200\text{kQr}$, 1- $\text{YSPE} +5\% \text{TiO}_2$, 2- $10\% \text{TiO}_2$; 3- $20\% \text{TiO}_2$.

3. Alınan nəticələr

Kompozit nümunələrin quruluş- relaksasiya proseslərinə doldurucunun və ionlaşdırıcı γ -şüalanmanın əhəmiyyətli dərəcədə təsiri vardır, belə ki, doldurucunun faizlə həcmi payı, həm də γ -şüalanmanın udulma dozası polimer kompozit nümunələrin üst molekulyar quruluşunda (ÜMQ) və molekulyar yürukükdə dəyişliklərin əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bu zaman keçiricilik böyüyür və bu da dielektrik relaksasiya prosesinin azalması ilə nəticələnir.

Ədəbiyyat

1. Водягин Н.В., Вихров С.П., Мурсалов С.М., Тарасов И.В. // Микроэлектроника 2002. Т.31. №4. С.307-313.
2. Водягин Н.В., Вихров С.П., Ларина Т.Г., Мурсалов С.М., Тимофеев В.Н.. Природа невоспроизводимости структуры и свойств материалов для микро и электроники. Рязань: Рязан. гос. Радиотех. Акад., 2004. 64 с.
3. Гефле О.С., Лебедев С.М., Похолков Ю.П.. Частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости композиционных диэлектриков на основе поливинилхлорида. Изв. Томского политех. универ. 2007. Т.310 №1, с.87-91.
4. Сухинина А.В., Осипчик В.С. Изучение влияния поглощенной дозы излучения на структуру и эффективность радиационно-химического сшивания сэвилена, наполненного тригидратом алюминия. Пластические массы, №7, 2009, с.33-36.
5. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., DeFilpo G. Диэлектрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН.ЖТФ, 2014, т.84, в.7, с.67-71.
6. Guliyev M.M., Aliyev N.Sh., Maharramov A.M., Ismayilova R.S., Bayramov M.N. Frequency dispersion of electroconductivity and dielectric characteristics of composites of polyethylene /TiO₂, Journal of Radiation Research ANAS Institute of Radiation Problems. Volume 2, N1 20015, v.35-43.
7. Магеррамов А.М., Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: -Элм, 2001, 327с.
8. Н.А.Дрокин, А.В. Федотова, Г.А.Глуценко, Г.Н.Чурилов. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками. ФТТ, 2010, том 52, вып.3
9. Н.А.Поклонский, Н.И.Горбачук. Импедансной спектроскопии композитов: курс лекции-Мн: БГУ. 2005.-130с.
10. А.М.Магеррамов, М.М.Кулиев, Р.С.Исмаилова, Р.С.Абдуллаев. Диэлектрические свойства композитов полиэтилен/TiO₂. Физика и химия обработки материалов 2018, №5, с.41-46.
11. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. Исследования температурных зависимостей диэлектрических свойств металлополимерных композитных материалов на основе на основе наночастиц оксида цинка, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления. Письма в ЖТФ, 2008, том 34, вып.19, с.73-78.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ И γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В YSPE + TiO₂ КОМПОЗИТОВ

Н.Ш. Алиев, М.Н. Байрамов, Б.А. Маммадов, А.А. Набиев

Резюме: Изучено влияние наполнителя и ионизирующего γ -излучения на структурно-релаксационные процессы в YSPE + TiO₂ композитов. Было отмечено, что при модификации полимеров с оксидными наполнителями и ионизирующими лучами образуются электроактивные полимерные композиционные материалы (ПКМ) с новыми свойствами. Таким образом, эффекты этих факторов приводят к изменению электронной структуры, топомолекулярной структуры (ТМС) и молекулярной подвижности полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ), и это влияет на электрофизические параметры (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ и σ) и период релаксации в полимерной композитной системе.

Ключевые слова: композит, релаксация, излучение, диэлектрическая проницаемость, угол диэлектрических потерь, дисперсия, диполь, поляризация

THE INFLUENCE OF FILLER AND γ -RADIATION ON THE STRUCTURE-RELAXATION PROCESSES IN YSPE+TiO₂ COMPOSITES

N.Sh. Aliyev, M.N. Bayramov, B.A. Mammadov, A.A. Nabiyeu

Abstract: The influence of filler and ionizing γ -radiation on the structure-relaxation processes in YSPE + TiO₂ composites has been studied in this work. It has been noted that, when modifying polymers with oxide fillers and ionizing rays, the electroactive polymer composite materials (PCM) with new properties are formed. Thus, the effects of these factors lead to the change of the electron structure, topmolecular structure (TMS) and molecular mobility of polymers and polymer composite materials (PCM), and this influence the electrophysical parameters (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ and σ) and period of relaxation process in polymer composite system.

Key words: composite, relaxation, radiation, permittivity, dielectric loss angle, dispersion, dipole, polarization